

**Polyvinylidene fluoride material sheathed in polyamide - and plasticised with**

**butylbenzenesulphonamide**

**Patent Assignee:** ATOCHEM

**Inventors:** STRASSEL A

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
FR 2602515	A	19880212	FR 8611546	A	19860808	198814	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** FR 8611546 A ( 19860808)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
FR 2602515	A		6		

#### Abstract:

FR 2602515 A

A material based on polyvinylidene fluoride sheathed with polyamide is improved in that the PVdF is plasticised with butylbenzene sulphonamide (I). Pref. the PVdF contains 0.5-40 wt% of (I).

**USE/ADVANTAGE** - PVdF pipes sheathed in polyamide are used partic in the petroleum industry. To improve its flexibility PVdF is usually plasticised with a sebacate, partic dibutyl sebacate (DBS). However, in contact with water, the polyamide sheet tends to degrade when using sebacate plasticisers. The use of (I) instead of sebacate overcomes this problem, the polyamide retaining its desirable properties.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7459739

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à utiliser que pour les commandes de reproduction)

**2 602 515**

(21) N° d'enregistrement national : **86 11546**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 08 L 27/16; B 32 B 27/08, 27/22, 27/30;  
B 32 B 27/34, 1/08, 31/30; C 08 K 5/42.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 8 août 1986.

(71) Demandeur(s) : ATOCHEM. — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Albert Strassel.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 12 février 1988.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire(s) : Claude Foiret.

(54) Polyfluorure de vinylidène gainé polyamide.

(57) Matériau à base de polyfluorure de vinylidène gainé de polyamide caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène est plastifié par du butylbenzènesulfonamide.

FR 2 602 515 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

## POLYFLUORURE DE VINYLIDENE GAINÉ POLYAMIDE

La présente invention concerne un matériau à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF) gainé de polyamide caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène est plastifié par du butylbenzènesulfonamide (BBSA).

Le PVDF est connu pour sa bonne tenue thermique, sa résistance aux produits chimiques ainsi que pour sa faible perméabilité aux liquides et aux gaz. Ces propriétés permettent de l'utiliser dans de nombreuses applications où peu de résines thermoplastiques peuvent donner satisfaction. En particulier, le PVDF sert à la fabrication de tubes pour l'exploitation pétrolière. Ses propriétés permettent la circulation des hydrocarbures à des températures de l'ordre de 150°C sans risque de fuite de liquide ou de gaz.

Un inconvénient du PVDF, limitant son application, est sa rigidité. Tels quels, les objets en PVDF d'une certaine épaisseur et longueur, comme les plaques et les tubes, possèdent de très mauvais rayons de courbure. Pour remédier à cette rigidité du PVDF il est connu de lui incorporer des plastifiants. Parmi les nombreux plastifiants cités comme tels du PVDF, seulement un ou deux possèdent les qualités permettant une utilisation industrielle.

Un des principaux critères à retenir pour le plastifiant est sa compatibilité avec le PVDF, c'est-à-dire qu'au stockage, il ne doit pas y avoir de séparation trop marquée du plastifiant du polymère tout en admettant une légère exsudation. Ces plastifiants doivent en outre posséder une bonne stabilité thermique aux températures de transformation du PVDF.

Compte tenu des exigences requises il semble que de tous les plastifiants cités dans l'art antérieur, comme par exemple les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 541 039 et français 2 560 884, seuls les sébaçates d'alkyle, en particulier le sébaçate de dibutyle, donnent des résultats industriellement intéressants.

A côté de ses excellentes propriétés, le PVDF possède pour certaines applications le défaut d'être sensible au contact d'objets plus ou moins rugueux. Ce défaut peut aller de la simple éraflure de surface à la destruction totale de l'objet en PVDF. Pour certaines applications, telles que les tubes pour extraction pétrolière, il

est recommandé, afin de protéger la surface du PVDF de la gainer de polyamide, matériau plus sensible aux agents chimiques mais possédant de meilleures propriétés mécaniques en flexion.

Il a été constaté que si on gaine de polyamide un PVDF plastifié avec un sébaçate, on constate qu'au contact de l'eau le polyamide se dégrade très rapidement, cette dégradation se traduisant par des fissurations et une friabilité de la gaine.

De façon inexpliquée, surtout que les autres sulfonamides essayés ne résolvent pas le problème, il a été trouvé que le butylbenzènesulfonamide (BBSA) non seulement plastifie correctement le PVDF, mais encore permet de conserver, au contact de l'eau, les propriétés de la gaine en polyamide.

Le BBSA peut être associé au PVDF en quantité de 0,5 à 40 pour cent en poids. L'incorporation du BBSA au PVDF s'effectue dans les conditions habituelles de mélange de plastifiant au PVDF, la méthode la plus classique étant d'incorporer le plastifiant à chaud au polymère au moyen d'un mélangeur. Les PVDF considérés sont non seulement l'homopolymère, mais encore les copolymères ou les mélanges de polymères contenant au moins 70 pour cent en poids respectivement de fluorure de vinylidène ou de PVDF.

On peut incorporer au PVDF d'autres adjuvants habituels tels que charges, pigments, stabilisants.

L'exemple suivant illustre l'invention et met en évidence la sélectivité du BBSA.

#### EXEMPLE

Au moyen d'un mélangeur BUSS FR46 chauffé à 190°C on incorpore au PVDF (Foraflon 6000 HD) 10 pour cent en poids des plastifiants suivants :-

- BBSA
- Sébaçate de dibutyle
- Phtalate d'alcool en C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>
- Polyadipate de butylène glycol (Palamoll 644)
- Azélate de di(n-hexyle)
- Phosphate d'éthylhexyle
- N-éthyl (o,p,) toluène sulfonamide
- Phtalate de diméthylglycol

- Azélate de 1-3 diméthyl propylène
- Sébaçate de 1 méthyl propylène
- Adipate de diisodécyle
- Tridécylsulfonamide
- Tridécyiformamide
- Dibutylformamide
- Octadécanamide
- Dibenzoate de triéthylèneglycol
- Dibenzoate de pentaérythritol

Sur des plaques moulées à partir de ces compositions on examine l'excitation du plastifiant après stockage de 7 jours à 20°C. De cette observation on conclut que la compatibilité est bonne pour les plastifiants suivants :

- BBSA
- Sébaçate de dibutyle
- Polyadipate de butylène glycol
- Phosphate d'éthylhexyle
- N éthyl (o,p,) toluène sulfonamide
- Phtalate de diméthylglycol
- Azélate de di(n-hexyle)
- Dibenzoate de triéthylèneglycol
- Dibenzoate de pentaérythritol

On reprend les compositions à base des plastifiants compatibles ci-dessus que l'on granule. Les granulés sont placés entre les plateaux d'une presse chauffée à 200°C de façon à réaliser une plaque de 0,7 mm. d'épaisseur que l'on trempe immédiatement dans l'eau froide.

Les plaques obtenues sont placées dans une étuve à 275°C pendant 1 heure. En observant ensuite l'aspect des plaques, on constate que seules les compositions-contenant le BBSA et le sébaçate de dibutyle laissent des plaques non noircies, ni boursouflées signe dans ce dernier cas d'une décomposition du PVDF.

A partir de compositions à 15 pour cent en poids soit de BBSA, soit de sébaçate de dibutyle dans le PVDF (Foraflon 2000), préparées dans les conditions ci-dessus, on extrude des tubes de 32 mm. de diamètre intérieur et de 4 mm. d'épaisseur que l'on gaine par coextrusion avec du polyamide 11 de telle sorte que l'on obtienne

une gaine de 4mm. d'épaisseur à l'extérieur et au contact du tube de PVDF plastifié.

A titre comparatif, on fabrique un troisième tube complexe mais dont le PVDF est non plastifié.

On remplit des portions de même dimension de ces trois tubes scellés en leur fond par du PVDF d'un mélange en pour cent poids de 95 de pétrole et de 5 d'eau. On scelle le haut de ces trois portions de tube avec des plaques de PVDF et on les place dans une enceinte en acier fermée que l'on maintient à 150°C. Après 17 jours on constate que la gaine de polyamide du tube dont le PVDF est plastifié par le sébacate de dibutyle est friable, fissuré et sans propriétés mécaniques. Les deux autres tubes sont intacts.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Matériau à base de polyfluorure de vinylidène gainé de polyamide caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène est plastifié par du butylbenzènesulfonamide.

2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène contient de 0,5 à 40 pour cent en poids de butylbenzènesulfonamide.